Ueber

die Zersetzung einiger substituirter Diazobenzolimide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Marc Zeitlin
aus Ekaterinoslaw (Russland).

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1894.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit und meiner ganzen Studienzeit auf der Technischen Hochschule zu Theil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0085

Einleitung.

Betrachtet man die Reihe der aromatischen Stickstoffverbindungen, an deren einem Ende die Nitro-, an dem anderen die Amidoderivate sich befinden und die zwischen ihnen liegenden niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, wie Azo-, Hydrazo- und Azoxyverbindungen und vergleicht diese mit der grossen Reihe der Stickstoffverbindungen der anorganischen Körper und den entsprechenden der Fettreihe, so ergiebt sich, dass in der Reihe der aromatischen Stickstoffverbindungen eine Lücke vorhanden ist, die durch Verbindungen vom Typus R — NH . OH ausgefüllt werden könnte, dem Hydroxylamin und dem von V. Meyer und E. Hofmann[1] dargestellten β-Methylhydroxylamin CH_3 — NH . OH entsprechend. Dieses durch aromatische Radikale substituirte Hydroxylamin wäre also als eine intermediäre Stufe bei der Bildung von aromatischen Aminen durch Reduction der Nitroverbindungen zu betrachten, was in der Fettreihe durch die Untersuchungen von V. Meyer und E. Hofmann[1] bestätigt worden ist. Die erwähnten Forscher reducirten Nitromethan mit einem Molecül Zinnchlorür in salzsaurer Lösung und isolirten dabei einen gut charakterisirten Körper, das β-Methylhydroxylamin von der Zusammensetzung CH_3 — NH . OH, welches bei wei-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 3524.

terer Reduction in Methylamin übergeführt wurde. Sie betrachten daher das β-Methylhydroxylamin mit vollem Rechte als eine intermediäre Reductionsstufe beim Uebergang vom Nitromethan zum Methylamin, wie überhaupt viele, von ihnen in dieser Richtung angestellten Versuche sie zum Schluss führten, dass auch „die übrigen aliphatischen Nitrokörper dasselbe Verhalten zeigen".

Sehen wir von dem von O. Fischer und E. Hepp[1] beschriebenen Diphenyldihydroxylamin ab, so sind aromatische Hydroxylaminverbindungen noch nicht bekannt, denn es scheint zweifelhaft zu sein, ob die von A. Michael und G. M. Browne[2] dargestellten Einwirkungsproducte von Pikrylchlorid auf Hydroxylamin als solche zu betrachten sind.

Nun könnte man erwarten, dass bei Reductionsversuchen von aromatischen Nitroverbindungen, oder umgekehrt bei der Oxydation von Amidoverbindungen diese als intermediäre aufzufassende Verbindung auf irgend welche Weise sich fassen lassen wird. Trotz vieler Versuche ist es aber bis jetzt nicht gelungen. So versuchten V. Meyer und E. Hofmann auch zum Phenylhydroxylamin $C_6H_6 . NH . OH$ durch Reduction von Nitrobenzol zu gelangen. Bei dieser Reduction erhielten sie keine, oder wenigstens nicht sicher nachweisbare Producte, die den Hydroxylaminderivaten ähnlich wären. Wie auch die Reactionsbedingungen variirt wurden, immer erhielten sie die bekannten Reductionsproducte, denen höchstens Spuren von nicht identificirbarer Substanz beigemengt waren.[3] Auch wurden von verschiedenen Forschern auf elektrolytischem Wege

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 20. 2477.
[2] Jour. f. pr. Chem. 35. 358.
[3] Ber. d. D. Chem. Ges. 24 3524.

unter verschiedenen Bedingungen Reductionsversuche der aromatischen Nitroverbindungen, bei welchen man auch die Entstehung des durch aromatische Radikale substituirten Hydroxylamins erwarten konnte, angestellt. So gibt C. Häusermann[1] in einer Abhandlung über „Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols" an, dass er bei der Reduction desselben in alkalischer Lösung reines Hydrazobenzol und Benzidin erhielt. Ob in der Reactionslösung noch andere Körper vorhanden waren, wurde nicht festgestellt, und wenn auch welche wären, so konnten sie nur in verschwindend kleinen Quantitäten auftreten, da die Ausbeute an Benzidin und Hydrazobenzol eine sehr gute war. Bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung bekam Häusermann Benzidinsulfat, eine geringe Menge von Azoxybenzol und in der Lösung „blieb ein noch nicht isolirter leicht veränderlicher Körper[2]". Die Anwendung von Salzsäure anstatt Schwefelsäure hatte keinen wesentlichen Einfluss auf die Resultate. Bei modificirten Bedingungen der Reduction bekam Häusermann wieder Hydrazobenzol, in überwiegender Menge Benzidin und Spuren von Anilin. Elbs[2], welcher die Reductionsbedingungen variirte, erhielt aus Nitrobenzol in alkalischer Lösung überwiegend Azoxybenzol und weniger Azobenzol, wobei immer ein Theil von Nitrobenzol unangegriffen geblieben war. In schwefelsaurer Lösung erhielt Elbs als Hauptproduct Anilin. Gattermann und Koppert[3] gelangten bei der elektrolytischen Reduction von Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung zu Paraamidophenol. Wie aus den angeführten Angaben hervorgeht, konnte man bei der

[1] Chem.-Ztg. 17. No. 9.
[2] Chem.-Ztg. 17. Nr. 13.
[3] Chem.-Ztg. 17. 13. 210.

Reduction unter den verschiedensten Bedingungen nicht zum aromatisch substituirten Hydroxylamin gelangen. Die Resultate variirten sehr stark mit kleinen Aenderungen der Versuchsbedingungen, aber immer erhielten die citirten Forscher, mit Ausnahme von Gattermann und Koppert, welche wie erwähnt Paramidophenol erhielten, die bekannten Reductionsproducte der angewandten Nitrokörper und hie und da liess es sich nachweisen, dass in der Lösung noch Spuren einer nicht fassbaren Verbindung sich befanden. So viel mir bekannt ist, sind keine Literaturangaben über die Versuche zur Darstellung der durch aromatische Radikale substituirten Hydroxylaminverbindungen durch Oxydation von Amidoverbindungen vorhanden. Die bekannte Thatsache, dass man bei der Oxydation von Anilin theils zu complicirten Verbindungen, wie Anilinschwarz, Violanilin, theils zu Azobenzol, Chinon gelangt, liess von vornherein vermuthen, dass man durch Oxydation von Amidoverbindungen kaum zu den gewünschten substituirten Hydroxylaminen gelangen wird.

Auf Veranlassung des Herrn Professors P. Friedländer untersuchte ich die Zersetzungsproducte einiger substituirten Diazobenzolimide durch Schwefelsäure. Letztere wurden schon in den 60er Jahren von P. Griess dargestellt und seitdem wenig in Arbeit genommen. Vor einigen Jahren erhielt Curtius aus dem Diazobenzolimid die Stickstoffwasserstoffsäure und Nölting, Grandmougin und Michel[1] untersuchten das Verhalten einiger substituirten Diazobenzolimide gegen alkoholische Kalilauge. Vor einigen Jahren theilte der Entdecker der Diazobenzolimide, P. Griess,[2] die interessante Beob-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 25. 3328.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 19. 313.

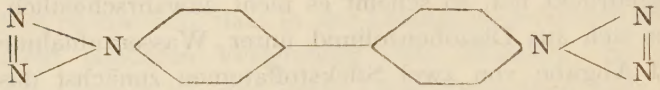
achtung mit, dass sich Diazobenzolimid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Paraamidophenol verwandelt. Versucht man sich eine präcisere Vorstellung von dem Verlauf dieser merkwürdigen Reaction zu machen, welche Griess einfach durch die Gleichung

$$C_6 H_5 N_3 + H_2 O = OH . C_6 H_4 . NH_2 + N_2$$

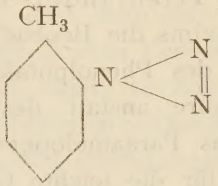
ausgedrückt hat, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich aus Diazobenzolimid unter Wasseraufnahme und Abgabe von zwei Stickstoffatomen zunächst das noch unbekannte Phenylhydroxylamin $C_6 H_5 . NH . OH$ bildet, welches sich aber unter den Versuchsbedingungen sofort in das isomere Paraamidophenol umlagert. Vor kurzer Zeit hat Friedländer[1] bei der Zersetzung des Phenolphtaleinoxims die Beobachtungen gemacht, dass beim Kochen des Phenolphtaleinoxims mit verdünnter Schwefelsäure anstatt des zu erwartenden Phenylhydroxylamins Paraamidophenol auftritt. Eine wesentliche Stütze für die leichte Umlagerungsfähigkeit des Phenylhydroxylamins kann man auch endlich mit Gattermann sehen in der früher erwähnten glatten Bildung von Amidophenolen bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen in starker Schwefelsäure. Auch hier entstehen Paraamidophenole, oder bei besetzter Parastellung Orthoamidophenole[2] aus vermuthlich intermediär gebildeten Hydroxylaminderivaten. Nun habe ich desshalb in Folgendem untersucht, ob sich die Griess'sche Reaction des Diazobenzolimides bei passend gewählten Substitutionsproducten nicht vielleicht bei der angenommenen ersten Phase der Zersetzung festhalten liesse und etwa bei para-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 26. 172.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 26. 1884.

oder orthosubstituirten Diazobenzolimiden zu entsprechenden Derivaten des Hydroxylamins führe. Ich fand hierbei, dass die Zersetzung derartiger Körper durch Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen durchaus nicht immer glatt verläuft. So konnten z. B. charakterisirbare Producte aus Parabromdiazobenzolimid (Schmelzpunkt 23—24°) und Tetrazodiphenylimid

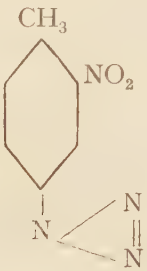


nicht erhalten werden. Auch bei der Zersetzung des Orthodiazotoluolimids von der Formel

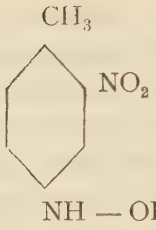


resultirten in überwiegender Menge Substanzen, deren Bildung wohl auf die Fähigkeit des Phenylhydroxylamins zu Farbstoffcondensationen zurückzuführen ist. Je nach der Concentration der Schwefelsäure tritt (auch bei der Zersetzung des Diazobenzolimids selbst) eine intensiv blaue Färbung ein oder die Flüssigkeit färbt sich braun und enthält dann Leukobasen indophenolartiger Farbstoffe. In der That darf man sich wohl auch die glatte Bildung von Indophenolen, Safraninen, Anilinschwarz, Chinon etc. bei der Oxydation von Anilin für sich oder in Gegenwart von Phenolen und Diaminen so erklären, dass die Amidogruppe zu NH . OH oxydirt wird, welche dann als solche, oder nach erfolgter Umlagerung zu Condensationen Veranlassung gibt.

Glatt verläuft die Zersetzung von Diazobenzolimiden, welche eine Nitrogruppe enthalten, wobei sich Nitroortho, respective Paraamidophenole bilden. Auch liess es sich nachweisen, dass hierbei die Umlagerung des hypothetischen Phenylhydroxylamins (was auch sich übrigens aus den inzwischen veröffentlichten Versuchen von Gattermann ergibt) in der Weise verläuft, dass das Stickstoffatom der Diazoimidgruppe seinen Platz im Benzolkern behält und die Hydroxylgruppe in die Para- respective Orthostellung wandert. Abweichend von den bis jetzt untersuchten Verbindungen verhielt sich nur das Diazoimid des Orthonitroparatoluidins von der Formel



Dasselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure quantitativ zwei Atome Stickstoff. Die resultirende Lösung enthält jedoch kein Nitroamidokresol, vielmehr eine in verdünnter (2 Volum. Schwefelsäure, 1 Volum Wasser) Schwefelsäure leicht lösliche Verbindung, die durch Reduction in Metatoluylendiamin übergeht, sich aber bei allen Versuchen sie zu isoliren, in ein hochmolecularres, amorphes Condensationsproduct verwandelt. Vermuthlich befindet sich in der schwefelsauren Lösung leicht zersetzliches Nitrotolylhydroxylamin von der Formel:



Ich untersuchte das Verhalten folgender Verbindungen gegenüber Schwefelsäure: des

1. Parabromdiazobenzolimids

$$C_6 H_4 Br . N_3 (Br : N_3 = 1 : 4)$$

2. Tetrazodiphenylimids

$$N_3 — C_6 H_4 — C_6 H_4 . N_3$$

3. Paranitrodiazobenzolimids

$$C_6 H_4 . NO_2 N_3 . (NO_2 : N_3 = 1 ; 4)$$

4. Metanitrodiazobenzolimids

$$C_6 H_4 NO_2 N_3 . (NO_2 : N_3 : 1 : 3)$$

5. Orthonitrodiazobenzolimids

$$C_6 H_4 NO_2 N_3 . (NO_2 : N_3 = 1 : 2)$$

6. Orthotoluoldiazimids

$$C_6 H_4 . CH_3 . N_3 (CH_3 : N_3 = 1 : 2)$$

7. Orthonitroparatoluoldiazimids

$$C_6 H_3 CH_3 . NO_2 . N_3 (CH_3 : NO_2 : N_3 = 1 : 2 : 4).$$

Im Nachfolgenden gehe ich zum experimentellen Theil meiner Arbeit über.

Experimenteller Theil.

Darstellung und Zersetzung des Parabromdiazobenzolimids.

$C_6 H_4 Br . N_3$ ($Br : N_3 = 1 : 4$).

Als Ausgangsmaterial diente mir Parabromanilin. Diese Verbindung habe ich nach den Angaben von Hübner[1] auf folgende Weise dargestellt. Acetanilid in Eisessig gelöst wurde mit 1 Molecül Brom versetzt. Die Lösung erwärmt sich von selbst ziemlich stark und muss daher von aussen mit Wasser gekühlt werden. Beim Versetzen mit Brom scheidet sich das Parabromacetanilid aus; dasselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem umkrystallisirt, worauf es nach den Angaben von Hübner[2] mit alkoholischem Kali verseift wurde. Behufs Reinigung des Verseifungsproductes wurde letzteres durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht und aus dieser das freie Parabromanilin, welches umkrystallisirt bei 63—64° schmilzt, mit Alkalien gefällt. Das Parabromanilin wurde wie üblich diazotirt. Beim Versetzen der klaren salzsauren Diazoverbindung mit überschüssigem Bromwasser entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag des Parabromdiazobenzolperbromids. Dieser Niederschlag wird nach dem Absaugen gewaschen, mit kaltem Wasser

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 209. 355.

[2] Ibid.

in kleinen Portionen in eine abgekühlte, concentrirte, wässerige Ammoniaklösung unter starkem Umschütteln eingetragen. Es entsteht unter heftiger Reaction ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag des Parabromdiazobenzolimides, welch letzteres am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden kann. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht ein unangenehm aromatisch riechendes, an Diazobenzolimid erinnerndes, gelbes Oel über, welches beim Stehen in einer Kältemischung zu einem Kuchen erstarrt; derselbe aus sehr wenig Alkohol umkrystallisirt, liefert kleine fast weisse Nädelchen, die bei 23—24° schmolzen und zwischen 180—200° lebhaft verpufften. Das Parabromdiazobenzolimid ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther und Chloroform sehr leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich. Die Zersetzung des Parabromdiazobenzolimides durch Schwefelsäure geht in der Weise vor sich, dass sich unter Stickstoffentwickelung eine schmierige, dunkelbraune Masse bildet. Wie auch die Reactionsbedingungen und Concentration der angewandten Schwefelsäure variirt haben, immer resultirte eine braune, harzige Masse, aus welcher kein chemisches Individuum isolirt werden konnte.

Zersetzung des Tetrazodiphenylimids

$$N_3 - C_6 H_4 - C_6 H_4 - N_8.$$

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von P. Griess[1] auf folgende Weise dargestellt. Salzsaures Benzidin wurde wie üblich diazotirt. Die klare Diazolösung wurde mit einem Ueberschusse von Bromwasser versetzt, wobei bald die Farbe umschlägt und ein

[1] Journ. f. pr. Chem. 101. 91.

dunkelgelber, voluminöser Niederschlag des Perbromides entsteht. Dasselbe wird in kleinen Portionen in eine kalte, concentrirte, wässerige Ammoniaklösung eingetragen. Es entsteht dabei ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher aus Alkohol, in dem das Tetrazodiphenylimid nicht leicht löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Es resultirt eine hellgelbe, fast weisse Krystallmasse, aus kleinen glänzenden Blättchen bestehend, die bei 127° schmelzen. Dem Sonnenlichte ausgesetzt färben sich die hellen Kryställchen bald gelb, und nach einigem Stehen werden sie gelbbraun gefärbt. Auch die Zersetzung dieser Verbindung durch Schwefelsäure verschiedener Concentration, unter verschiedenen Bedingungen, lieferte keine besonderen Resultate. Als Endproduct entstand immer eine fast schwarze, zähflüssige, harzige Masse, aus welcher keine charakterisirbare Verbindung isolirt werden konnte.

Zersetzung des Metanitrodiazobenzolimids

$C_6 H_4 . NO_2 . N_3$ ($NO_2 : N_3 = 1 : 3$).

Das Metanitrodiazobenzolimid wurde nach den Angaben von E. Nölting, E. Grandmougin und O. Michel[1] auf folgende Weise dargestellt. Das Metanitranilin (Schmelzpunkt 114°) wird in üblicher Weise diazotirt und zu der klaren Lösung von Metanitrodiazobenzolchlorid die berechnete Menge Brom in concentrirter überschüssiger Bromkaliumlösung hinzugefügt; es entsteht dabei ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag des Metanitrodiazobenzolperbromides. Obwohl bei dieser Reaction keine Temperaturerhöhung zu bemerken ist,

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 25. 3328.

so ist es dennoch rathsam, in der Sommerzeit bei Eiskühlung zu arbeiten, erstens, um eine etwaige Zersetzung des gebildeten Perbromides zu verhindern und zweitens, um das entstehende Product in krystallinischem Zustande zu erhalten. Das auf solche Weise erhaltene Metanitrodiazobenzolperbromid wird schnell abgesaugt, mit kaltem Wasser einige Male gewaschen, worauf es in kleinen Portionen in eine während der ganzen Operation gekühlte Ammoniaklösung eingetragen wird. Unter sehr heftiger Reaction entsteht eine dunkelbraune, körnige Masse, welche nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen und einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol in sehr schönen langen Nadeln von hellgelber Farbe, die bei 55^0 schmelzen, erhalten wird. Auch diese Krystalle färben sich, dem Lichte ausgesetzt, dunkel.

12 gr dieses Metanitrodiazobenzolimides wurden in 45 ccm Schwefelsäure (2 Volumina englischer Schwefelsäure, 1 Volumen Wasser, welche Concentration als die zweckmässigste auch bei allen weiteren Zersetzungen der Diazobenzolimide beibehalten wurde) in der Weise eingetragen, dass eine jede folgende Portion nicht eher hinzugefügt wurde, bis die Stickstoffentwickelung des Metanitrodiazobenzolimides der vorhergehenden Portion bereits ganz aufgehört hat. Die Zersetzung, die dabei stattfindet, ist in der Kälte oder bei Zimmertemperatur eine kaum merkbare, beim Erwärmen aber auf dem Wasserbade über die Schmelztemperatur des Metanitrodiazobenzolimides und Umschütteln des Reactionsgemisches wird die Zersetzung lebhafter, es tritt dabei eine ruhige Gasentwickelung ein und die Reaction ist in kurzem Zeitraume vollendet. Das Reactionsgemisch stellt eine dunkelrothe Flüssigkeit dar, aus welcher nach dem Verdünnen mit Wasser und Ver-

setzen mit Natriumbicarbonat bis zur schwach sauren Reaction, sich feine gelbe, glänzende Blättchen ausscheiden. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem dagegen ziemlich leicht löslich. Dieselbe Verbindung, welche sich auf Grund der von mir ausgeführten Analysen als das schwefelsaure Salz des Nitroamidophenols herausgestellt hat, wird auch direct erhalten, wenn man eine verhältnissmässig geringe Quantität Schwefelsäure derselben Concentration anwendet und das Reactionsgemisch einige Zeit in der Kälte stehen lässt.

Zur Darstellung der freien Base, oder vielmehr des Nitroamidophenols, wird das bereits erwähnte Reactionsgemisch nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Natriumbicarbonat vollständig neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine dunkelrothe, metallschimmernde Masse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne metallglänzende, dunkelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 126—128° liefert. Die Nadeln sind in heissem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich; in Säuren löst sich die Verbindung mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge in dunkelrothe umschlägt.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten sind bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate: 0,2005 gr angewandter Substanz gaben 0,3463 gr CO_2 und 0,0645 gr H_2O.

Berechnet für die Formel $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . OH$.

Theoretisch:	Gefunden:
C = 46,75%	C = 47,37%
H = 3,9 %	H = 3,57%
N = 18,18%	N = 18,35%

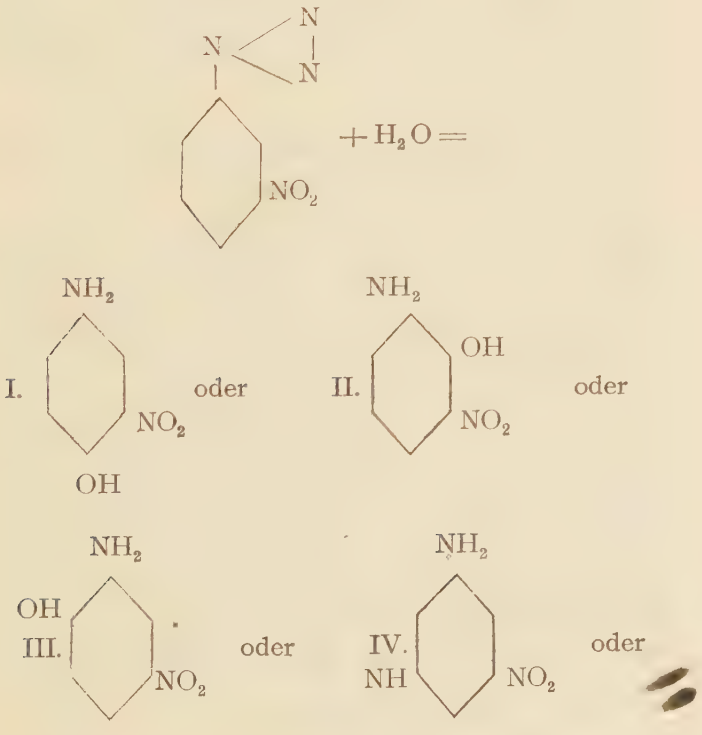
Die Löslichkeit der Verbindung in Säuren und in Alkalien, so wie die ausgeführten Analysen, zeigen, dass ich als Endproduct der beschriebenen Reactionen ein Nitroamidophenol erhalten habe, wobei keine intermediäre Phasen zu beobachten waren.

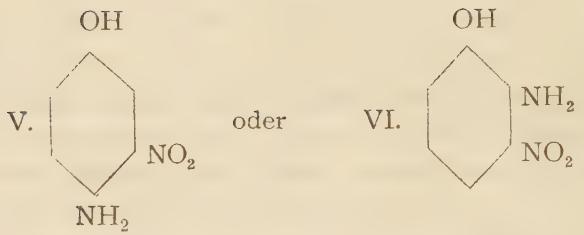
Die Constitution des erhaltenen Nitroamidophenols.

Um feststellen zu können, welche Stellungen die Amido und Hydroxylgruppen in dem aus Metanitrodiazobenzolimid durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhaltenen Nitroamidophenol einnehmen, wurde das salzsaure Salz des letzteren diazotirt. Das Diazotiren geht glatt vor sich: beim Zusatz von Nitritlösung entsteht eine blättrige, goldgelbe, glänzende Krystallmasse der Diazoverbindung; mit α-Naphtolsulfosäure combinirt sich dieselbe zu einem dunkelrothen Farbstoff. Beim Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol oder Wasser, sogar unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, ist keine Zersetzung wahrzunehmen; die Verbindung combinirt sich nach wie vor dem Kochen ebensogut mit der α-Naphtolsulfosäure zu dem oben erwähnten rothen Farbstoff. Diese Diazoverbindung ist ein sehr explosiver Körper, der nicht nur beim Erhitzen, sondern schon beim Reiben heftig explodirt. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich diese Diazoverbindung auf einfache Weise zu zersetzen. Die alkoholische Lösung der Diazoverbindung wurde auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge gekocht, wobei sofort die Zersetzung eintritt und sich bald der charakteristische Geruch des Orthonitrophenols bemerkbar macht. Die Reactionsflüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt, und es ging dabei eine reichliche

Menge des Orthonitrophenols vom Schmelzpunkt 45° über.

Die eben beschriebenen Reactionen stellen also fest, dass ich im Endproducte der Spaltung des Metanitrodiazobenzolimides einen Körper erhielt, der sich durch die Gruppen; NH_2 (löslich in Säuren und diazotirbar), NO_2 und OH in Orthostellung zu einander (nach dem Eliminiren der Amidogruppe entsteht Orthonitrophenol) charakterisirt — Da die Nitrogruppe ihre ursprüngliche Stelle im Kern behält (es ist kein Grund vorhanden die Wanderung derselben zu vermuthen), so sind für das Nitroamidophenol folgende Isomerifälle möglich:



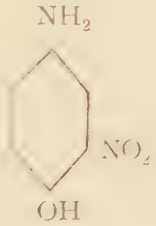


Nun sind aber die Möglichkeiten III, IV, V und VI ausgeschlossen, weil sie beim Eliminiren der Amidogruppe kein Orthonitrophenol liefern können. Es bleiben also nur die zwei ersten Möglichkeiten (I und II) übrig. Von diesen beiden muss man aber nur die erstere wählen und zwar aus folgenden Gründen. Es ist nicht einzusehen, warum bei freier Parastellung die Hydroxylgruppe in die Orthostellung treten soll und wenn die Hydroxylgruppe in die Orthostellung zu der Amidogruppe treten würde, so müsste diese Verbindung mit der von Stuckenberg[1] dargestellten übereinstimmen, was nicht der Fall ist und müsste, wie auch alle Orthooxamide beim längeren Kochen mit Eisessig eine Anhydrobase bilden, was aber hier auch nicht der Fall ist. Nach zehnstündigem Kochen mit Eisessig unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat am Rückflusskühler, sowie späterem Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether erhielt ich einen goldgelben krystallinischen Körper, welcher sich mit der von mir aus Essigsäureanhydrid und dem Nitroamidophenol nachher dargestellten Monoacetylverbindung als identisch erwies. Für die Auffassung der Verbindung als Paraamidophenolderivat spricht ferner die Thatsache, dass beim Behandeln dieses Körpers mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung (Eisenchlorid, Chromsäure) ein Körper von der Zusammensetzung

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 205. 85.

eines Nitrochinons entsteht, dessen Eigenschaften allerdings mit denen des von Etard[1] erhaltenen Nitrochinons nicht übereinstimmen.

Somit ist die Möglichkeit II auch ausgeschlossen, und folglich muss das von mir erhaltene Nitroamidophenol folgende Constitution haben:



Das heisst, dass Metanitrodiazobenzolimid durch Schwefelsäure bei den angegebenen Bedingungen in Orthonitroparaamidophenol übergeführt wird.

Darstellung des Nitrochinons.

$C_6 H_3 O_2 NO_2$.

Dieses Nitrochinon habe ich auf folgende Weise erhalten: trägt man das Orthonitroparaamidophenol in ganz verdünnte Schwefelsäure ein und versetzt die entstehende hellgelbe Lösung mit etwas Kaliumbichromatlösung, so scheidet sich sofort ein dunkelrother, metallisch glänzender Körper in feinen Nädelchen aus. Der Körper löst sich in Alkalien mit brauner Farbe. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn in Form feiner rother Blättchen. Beim längeren Kochen mit Alkohol zersetzt er sich. Die charakteristischen Eigenschaften der Chinone, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und Geruch, fehlen ihm. Die Elementaranalyse stimmt

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 22, 273.

mit der für das Nitrochinon angenommenen Formel überein:

Berechnet für die Formel $C_6H_5O_2NO_2$.

Theoretisch:	Gefunden:
C = 47,12 %	C = 47,00 %
H = 1,96 %	H = 2,46 %
N = 9,15 %	N = 9,52 %.

Das Nitrochinon hat keinen Schmelzpunkt, da es sich bei 200° ohne zu schmelzen zersetzt. Ftard[1] hat ein Nitrochinon von Schmelzpunkt 232° durch Behandeln von Nitrobenzol mit Chromoxychlorid dargestellt. Mit diesem Körper müsste auch das von mir erhaltene Nitrochinon übereinstimmen. Genau nach den Ftard'schen Angaben versuchte ich mehrere Male durch Oxydation des Nitrobenzols mit Chromylchlorid die Verbindung vergebens darzustellen. Auch Richter[2] bemühte sich seiner Zeit das Nitrochinon nach Ftard's Angaben darzustellen, erhielt aber statt dessen Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 238°; es scheint danach die Annahme nicht unwahrscheinlich zu sein, dass das Ftard'sche Nitrobenzol paranitrotoluolhaltig war, aus welchem die Paranitrobenzoësäure entstand.

Monoacetylverbindung des Orthonitroparaamidophenols.

$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot NH \cdot COCH_3$

$[(NH \cdot COH_3C) : OH : NO_2 = 1 : 4 : 3]$.

Einige Gramme des Orthonitroparaamidophenols werden mit Essigsäureanhydrid versetzt. Die rothe Nitroverbindung geht unter sehr starkem Erwärmen

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 22, 373.
[2] Ber. d. D. Chem. Ges. 19.

in Lösung, aus welcher nach dem Abkühlen sich die Monoacetylverbindung in Form eines dunkelgelben Krystallkuchens abscheidet. Dieselbe aus Wasser umkrystallisirt stellt sehr schöne lange, goldgelbe Nadeln vor, die bei 157° schmelzen. In Alkalien löst sich dieser Körper mit der dem Nitroamidophenol eigenen dunkelbraunen Farbe. Diese Acetylverbindung ist, wie vorher erwähnt, identisch mit der aus Nitroamidophenol durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat erhaltenen, löst sich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, in kaltem Wasser sehr schwer. Eine Stickstoffbestimmung der aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° getrockneten Verbindung bestätigte, dass ich eine Monoacetylverbindung erhalten habe. 0,1350 gr Substanz lieferten bei 17° C. und 752 mm 19,7 cc. N = 14,4 %.

Berechnet für die Formel $C_6H_3NH.CH_3CO.OH.NO_2$

Theoretisch:	Gefunden:
N = 14,28 %	N = 14,40 %

Zersetzung des Paranitrodiazobenzolimids

$C_6H_4NO_2.N_2(NO_2:N_2 = 1:4)$.

Zur Darstellung des Paranitrodiazobenzolimids bediente ich mich des Paranitranilins vom Schmelzpunkt 147°. Um aus diesem p-Nitranilin zum p-Nitrodiazobenzolimid zu gelangen, bin ich genau, wie bei der Darstellung der Metaverbindung verfahren. Ich erhielt das p-Nitrodiazobenzolimid in Form von dunkelgelben, ganz glänzenden Blättchen, welche bei 91° schmelzen und mit dem von Nölting, E. Grandmougin und O. Michel[1] dargestellten p-Nitrodiazobenzolimid übereinstimmten. Die Zersetzung dieser Verbindung [illegible]

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 24.

Schwefelsäure wurde genau wie die des Metanitrodiazobenzolimids ausgeführt, geht aber viel schwieriger vor sich, als die der vorhergehenden und verlangt längeres Erwärmen und fleissiges Umschütteln des Reactionsgefässes; auch ist sie mit einer reichlichen Harzbildung verbunden, wenn man das Reactionsgemisch auf freiem Feuer erhitzt. Das erhaltene Nitroamidophenol stellt als schwefelsaures Salz gelbe, glänzende Blättchen dar, die in kaltem Wasser sich schwer, in heissem sehr leicht lösen. Das freie Nitroamidophenol wird durch Versetzen des schwefelsauren Salzes mit Natriumbicarbonat, sowie nachherigem Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Essigsäure in Form von hellbraunen, feinen Nädelchen erhalten, die bei 201—202° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, wie das Orthonitroparaamidophenol. In Alkalien löst sich dieses Nitroamidophenol mit orangerother Farbe.

Die Elementaranalyse für die Formel

$$C_6 H_3 NH_2 . OH . NO_2$$

berechnet, ergab folgende Resultate: 0,25365 gr Substanz lieferten 0,435 gr CO_2 und 0,084 gr H_2O.

Theoretisch:	Gefunden:
C = 46,75 %	C = 46,76 %
H = 3,90 %	H = 3,66 %
	I. II.
N = 18,18 %	N = 18,67 % u. 18,37 %
O = 31,17 %	

Da diese Verbindung sowohl in Säuren, wie auch in Alkalien löslich ist, sich diazotiren lässt (combinirt sich, wenn auch schwierig, mit Naphtolsulfosäuren) und den Analysen nach auf Nitroamidophenol stimmt, so können wir den Schluss ziehen, dass wir auch hier

mit der gleichen Zersetzungsreaction, wie bei der Bildung des Orthonitroparaamidophenols, zu thun haben. Es bleibt nur übrig die Constitution des entstandenen Körpers zu ermitteln.

Constitution des durch Zersetzung des Paranitrodiazobenzolimids mit Schwefelsäure erhaltenen Nitroamidophenols.

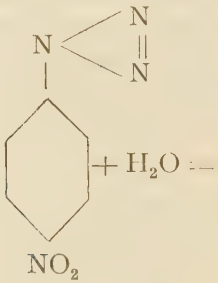
Zur Feststellung der Constitution des von mir erhaltenen Nitroamidophenols schlug ich denselben Weg ein, wie beim Orthonitroparaamidophenol. Einige Gramme der Verbindung wurden in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure und $NaNo_2$ versetzt, wobei nach kurzer Zeit ein rother blättriger Niederschlag der Diazoverbindung entstand. Dieses Reactionsgemisch verarbeitete ich unter Zusatz von etwas Harnstoff weiter, indem ich es am Rückflusskühler circa 30 Minuten lang kochte. Unter Gasentwickelung und Verbreitung des Aldehydgeruches gingen die Krystalle in Lösung. Die Gasentwickelung dauerte eine kurze Zeit fort und, nachdem sie ganz zu Ende war, destillirte ich den Alkohol ab und erhielt eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasser aufgenommen, unter Zusatz von Thierkohle gekocht und kochend heiss filtrirt wurde. Aus dem Filtrate scheidet sich nach einigem Stehen in der Kälte ein braunes Oel ab. Von diesem Oel wird kalt abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und, nachdem derselbe abdestillirt wird, resultirt wieder ein Oel, das aber nach und nach zu einem krystallinischen, mit Oeltröpfchen durchtränkten Kuchen erstarrt. Dieses Product wurde abermals mit ganz wenig Aether aufgenommen und mit Ligroin

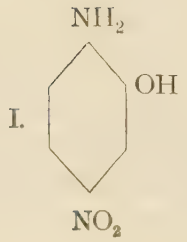
versetzt. Nach einigem Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich schliesslich gelbe, dicke, prismenförmige Krystalle, die den Schmelzpunkt 95—96 (Cor.) aufwiesen. Diese Verbindung ist in Aether, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, in Ligroin unlöslich, löst sich in Alkalien, sie entspricht mit einem Worte vollständig allen Eigenschaften nach dem von Fittig und Bautlin erhaltenen Metanitrophenol. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Für die Formel $C_6H_4 . OH . NO_2$ berechnet

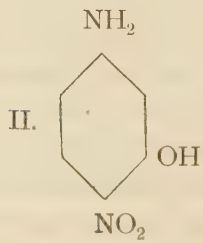
Theoretisch:	Gefunden:
$N = 10{,}07\,\%$	$N = 10{,}37\,\%$.

Bei der Zersetzung des Paranitrodiazobenzolimids mit Schwefelsäure können theoretisch folgende Nitroamidophenole entstehen, von welchen eines meinem der Constitutionsformel nach zukommt.

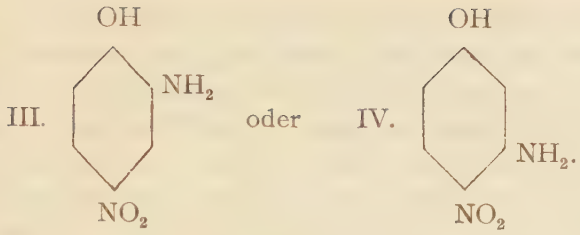




I. oder



II. oder



Die Combinationen II, III und IV sind ausgeschlossen, weil sie nach dem Eliminiren der Amidogruppe kein Metanitrophenol liefern können. Es muss daher dem von mir erhaltenen Körper die Formel I zugeschrieben werden. Es ist also damit bewiesen, dass bei der Zersetzung von Paranitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure Paranitro-orthoamidophenol entsteht, das heisst: bei besetzter Parastellung tritt die Hydroxylgruppe zu der Amidogruppe in die Orthostellung ein, wobei auch keine intermediäre Phasen zu beobachten sind.

Zersetzung des Orthonitrodiazobenzolimids

$C_6 H_4 . NO_2 . N_3 . (NO_2 : N_3 = 1 : 2)$.

Um das Orthonitrodiazobenzolimid zu erhalten, musste ich vorher das Orthonitranilin darstellen. Dasselbe erhielt ich, genau nach den Angaben von C. Turner[1] verfahrend, in ganz reiner Form vom Schmelzpunkt 71°. Aus Orthonitranilin stellte ich das Orthonitrodiazobenzolimid genau auf dieselbe Weise her, wie die vorherbeschriebene Diazobenzolimide, indem ich den Angaben von Nölting, E. Grandmougin und O. Michel folgte. Nun haben diese Forscher das Orthonitrodiazobenzolimid nur mit Mühe in reiner Form erhalten können; mir gelang es jedoch, diese Verbindung durch einmalige

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 25, 987.

Krystallisation in sehr schönen, hellgelben, dicken Nadeln zu erhalten. Ich verfuhr dabei in folgender Weise. Das rohe Orthonitrodiazobenzolimid brachte ich in einen mit Kühler verbundenen Kolben, in welchem sich Ligroin befand, erwärmte den Kolben unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade bis über die Schmelztemperatur der Substanz und goss immer den gelösten Theil in eine Krystallisationsschale. Nach dem Ausscheiden der Krystalle goss ich das Ligroin von Neuem in den Kolben und wiederholte dieselbe Operation so lange, bis die ganze feste Substanz aufgelöst und somit in Krystallform erhalten war. Die Krystalle schmolzen genau bei 55°, wie auch die citirten Forscher angeben.

Auf Grund Nölting's Beobachtung, dass das Orthonitrodiazobenzolimid schon beim Destilliren mit Wasserdampf sich unter Stickstoffentwickelung zersetze, konnte man annehmen, dass sich dasselbe auch mit Schwefelsäure leicht zersetzen wird, und in der That hat sich diese Vermuthung vollkommen bestätigt: ganz kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade genügt, um die Zersetzungsreaction zu Ende zu führen. Lässt man nun die erhaltene klare Lösung einige Zeit in einer Kältemischung stehen, so scheidet sich der grösste Theil des Zersetzungsproductes in Form feiner gelber Nadeln des schwefelsauren Salzes aus. Saugt man dieses Salz ab und versetzt das Filtrat, welches geringe Quantitäten des schwefelsauren Salzes in Lösung enthält, mit Natriumbicarbonat bis zur neutralen Reaction, so erhält man das Nitroamidophenol, welches nach der Extraction mit Aether und Verdunsten des letzteren, aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das umkrystallisirte Nitroamidophenol stellt feine rothe Kryställchen dar, die bei 135—136° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, in Ligroin

und kaltem Wasser schwer. Das schwefelsaure Salz ist in schwefelsäurehaltigem Wasser als solches löslich, versetzt man aber diese Lösung mit mehr Wasser, so dissociirt das Salz, wobei die ursprünglich gelbe Farbe succesive in die rothe (viol.), der freien Base charakteristische, übergeht. Das Nitroamidophenol löst sich in Alkalien mit sehr charakteristischer, dunkelroth-violetter Farbe; die Reaction ist so empfindlich, dass durch dieselbe schon ganz geringe Mengen von Alkali nachgewiesen werden können.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Für die Formel $C_6 H_3 NO_2 . NH_2 . OH$ berechnet

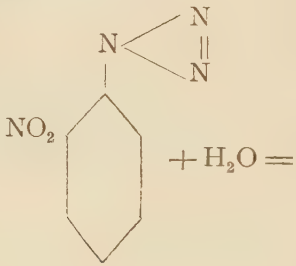
Theoretisch:	Gefunden:	
	I.	II.
$N = 18{,}18\,\%$	$N = 18{,}37\,\%$;	$N\ 18{,}46\,\%$.

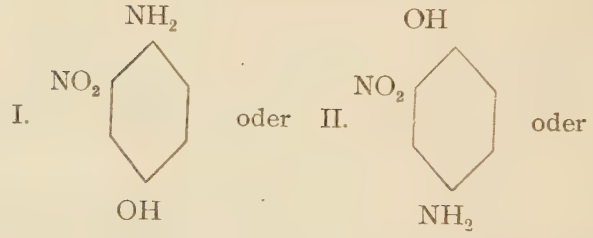
Constitution des aus Orthonitrodiazobenzolimid durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhaltenen Nitroamidophenols.

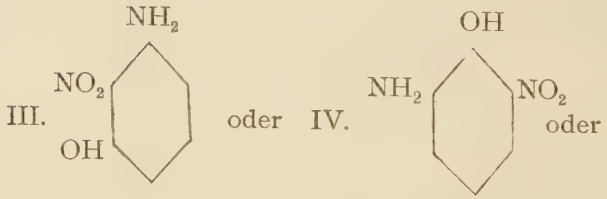
Um die Constitution dieses Nitroamidophenols festzustellen, habe ich wieder zu der trefflichen Reaction der Eliminirung der Amidogruppe Zuflucht genommen. Die Diazoverbindung wurde, wie bei den vorherbeschriebenen Nitroamidophenolen, dargestellt und in derselben Weise mit Alkohol zersetzt. Die Zersetzung geht glatt. Das Product der Zersetzung wurde genau, wie das der Paraverbindung, behandelt und ich erhielt schöne röthlich gelbe Krystalle, die bei 95—96° schmolzen und sich allen Eigenschaften nach als Metanitrophenol herausstellten.

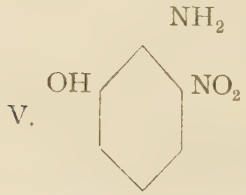
Da auch in diesem Falle beim Entstehen eines Nitroamidophenols aus Orthonitrodiazobenzolimid mehrere

Isomerifälle für das erste möglich sind und zwar fünf, so muss man wiederum sehen, welche eigentlich meinem Körper zukommt:









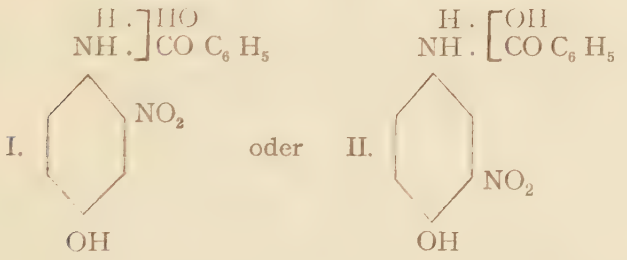
Die Möglichkeiten II, III und IV sind ausgeschlossen, da sie nach der Eliminirung der Amidogruppe kein Metanitrophenol geben können und es bleiben nur die Möglichkeiten I und V übrig; von denen kommt dem

von mir aus Orthonitrodiazobenzolimid erhaltenen Nitroamidophenol höchst wahrscheinlich die Formel I zu, denn bei unbesetzter Parastellung tritt die Hydroxylgruppe gewöhnlich in dieselbe ein. Diese aus vielen Analogiefällen abgeleitete Gesetzmässigkeit könnte in diesem Falle aus folgenden Gründen in Abrede gestellt werden:

Hübner[1] hat ein Nitroamidophenol durch Nitriren von Monobenzoylparaamidophenol

$C_6 H_3 OH . (NH . CO C_6 H_5)$ $(OH : NH . CO C_6 H_5 = 1 : 4)$

und darauf folgendes Abspalten der Benzoylgruppe erhalten. In einem auf diese Weise erhaltenen Nitroamidophenol kann die Nitrogruppe nur zwei Stellungen einnehmen:

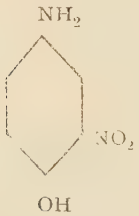
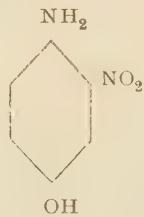


entweder in der Ortho-, oder in der Metastellung zur Hydroxylgruppe. Welche von diesen beiden Verbindungen ensteht, konnte Hübner nicht nachweisen, weil es ihm auf keine Weise gelungen ist, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und konnte daher, wie er selbst angibt, „die Natur dieser Verbindung nicht festgestellt werden". Wenn also der von Hübner dargestellte Körper ein Nitroamidophenol ist und die beiden aus Meta- respective Orthonitrodiazobenzolimid durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltenen Körper auch Nitroamidophenole sind, so müsste einer von diesen mit

[1] Ann. d. Chem. u. Ph 210, 382.

dem Hübner'schen übereinstimmen, wenn wir dem aus Orthonitrodiazobenzolimid erhaltenen die Formel

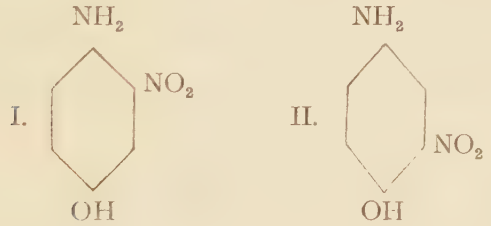
zuschreiben, was absolut nicht der Fall ist. Eine Zusammenstellung wird veranschaulichen, wie weit die beiden von mir erhaltenen Nitroamidophenole von dem Hübner'schen Nitroamidophenol differiren.

Das aus Metanitrodiazobenzolimid erhaltene Nitroamidophenol von der Constitution	Das aus Orthonitrodiazobenzolimid erhaltene Nitroamidophenol von der Constitution	Das von Hübner erhaltene Nitroamidophenol.
		
Schmelzpunkt 126 bis 128°.	Schmelzpunkt 135 bis 136°.	Schmelzpuukt 183 und 205°.
Dunkelroth glänzend.	Dunkelroth.	Farblos
Löslich in Säuren.	Löslich in Säuren H_2 Odissocürt.	Unlöslich in Säuren.
In Alkalien löslich mit dunkelrother Farbe diazotirbar.	In Alkalien löslich mit dunkelroth violetter Farbe diazotirbar.	In Alkalien löslich mit gelber Farbe nicht diazotirbar.

Nun glaube ich genügende Beweise geliefert zu haben, dass die von mir dargestellten Verbindungen als Nitroamidophenole zu betrachten sind und zwar aus folgenden Gründen: die Amidogruppen kennzeichnen sich

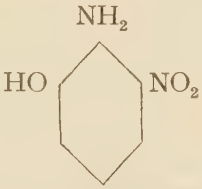
durch Eliminirung derselben aus den gut charakterisirbaren Diazoverbindungen, wobei die Existenz der Nitro- und Hydroxylgruppen zum Vorschein kommen, indem sich Ortho- respective Metanitrophenol bilden, und durch die nicht minder gut charakterisirbaren schwefelsauren Salze. Die leichte Löslichkeit der eben genannten Nitroamidophenole in fixen Alkalien spricht übrigens genügend für die Anwesenheit der Hydroxylgruppen.

Wie also schon bemerkt, kann das Hübner'sche Nitroamidophenol nur nach den beiden folgenden Formeln constituirt sein:

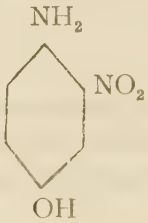


Da ich aber für das von mir durch Zersetzen mit Schwefelsäure von Metanitrodiazobenzolimid erhaltene Nitroamidophenol die Formel II festgestellt habe und da das Hübner'sche Nitroamidophenol mit diesem in allen seinen Eigenschaften absolut nicht übereinstimmt, so bleibt nur die einzige Möglichkeit für sein Nitroamidophenol die Formel I anzunehmen. Vergleichen wir jetzt das von mir aus Orthonitrodiazobenzolimid erhaltene Nitroamidophenol, für welches, wie bereits erwähnt, nur zwei Formeln anzunehmen sind, mit demjenigen von Hübner erhaltenen. Genau nach Hübner's Angaben habe ich sein Nitroamidophenol dargestellt und kann die von diesem Forscher für seinen Körper angegebenen Eigenschaften vollkommen bestätigen; hinzufügen muss ich nur, dass diese Verbindung in Säuren vollständig unlöslich ist, was Hübner nicht angibt. Das

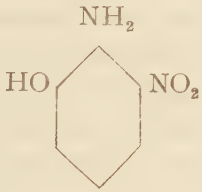
Hübner'sche Nitroamidophenol lässt sich nicht diazotiren und erklärt es sich dadurch, warum er die Amidogruppe nicht eliminiren konnte. Die Eigenschaften dieses Körpers, dass es sich in Säuren nicht löst, kann man dadurch erklären, dass ein in Orthostellung zur Amidogruppe nitrirtes Amidophenol durch die Nitrogruppe seine basische Natur verliert. Das von mir erhaltene Nitroamidophenol löst sich leicht in Säuren zu Salzen, welche in verdünnter, wässeriger Lösung dissociiren, was zweifellos auf die Nachbarschaft der Nitro- zur Amidogruppe hindeutet. Zieht man nun in Betracht die stark acidificirende Wirkung der zur Amido- in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe, so muss ein Körper von der Constitutionsformel



welche für das von mir erhaltene Nitroamidophenol anzunehmen wäre, wenn man die Hübner'sche Verbindung als Nitroamidophenol betrachtet, in keinem Falle in Säuren löslich sein, da auch das in Orthostellung zur Amidogruppe befindliche Hydroxyl umsomehr der Verbindung den sauren Charakter verleiht. Aus diesen Betrachtungen glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass das aus Orthonitrodiazobenzolimid erhaltene Nitroamidophenol höchst wahrscheinlich die Constitution



hat. Betrachtet man aber das Hübner'sche Nitroamidophenol trotz aller seiner unwahrscheinlichen Eigenschaften als solches, so kommt meinem Nitroamidophenol die Formel



zu.

Monoacetylverbindung des Nitroamidophenols

$C_6 H_3 . OH . NO_2 (NH . CO CH_3)$.

Versetzt man das Nitroamidophenol mit etwas mehr als die berechnete Menge Essigsäureanhydrid, so geht es unter starkem Erwärmen der Flüssigkeit in Lösung. Dieselbe wird noch eine kurze Zeit gekocht, und nach dem Abkühlen derselben scheidet sich die Monoacetylverbindung krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in sehr schönen, gelbrothen, dicken Nadeln, die bei 216° schmelzen. In Alkalien löst sich die Verbindung mit derselben charakteristischen, dunkelrothvioletten Farbe, wie das Nitroamidophenol selbst. In Alkohol, Aether und heissem Wasser ist die Acetylverbindung löslich. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten Acetylverbindung bestätigte, dass hier eine Monoacetylverbindung vorliegt.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,99 %	C = 49,6 %
H = 4,08 %	H = 4,2 %.

Zersetzung des Orthotolyldiazimids

$C_6 H_4 CH_3 N_3$ $(CH_3 : N_3 = 1 : 2)$.

Das Orthotolyldiazimid wurde von mir auf zweierlei Art erhalten: nach dem Verfahren von E. Fischer[1] aus Orthotolylhydrazin durch Natriumnitrit in neutraler Lösung und aus Diazotoluol. Da aber die letztere Methode sich als eine viel bequemere herausstellte, so habe ich mir den grössten Theil des Orthotolyldiazimids nach derselben bereitet. Orthotoluidin wurde wie üblich diazotirt. Die klare, salzsaure Diazolösung mit der berechneten Menge Brom, in Bromkaliumlösung versetzt, liefert einen hellrothen, krystallinischen Niederschlag des Perbromides, welches nach dem Absaugen, mehrmaligen Waschen mit kaltem Wasser durch concentrirte, wässerige Ammoniaklösung in das Orthotolyldiazimid übergeführt wurde. Als Endproduct resultirt ein gelbes Oel von penetrantem, unangenehmen, aromatischen Geruch. Dieses Oel wurde mit Aether extrahirt, mit Natronlauge, dann mit verdünnter Säure geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Das auf solche Weise gereinigte Oel wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das übergehende Oel ist hellgelb gefärbt, riecht dem Diazobenzolimid sehr ähnlich, färbt sich dunkel, beim längeren Stehen sogar in geschlossenem Gefässe und an dunklem Orte. Das Oel löst sich in Aether, Alkohol, Chloroform. Beim Erhitzen im Reagenzglase verpufft es sehr lebhaft.

Die Zersetzung des Orthotolyldiazimides mit Schwefelsäure bietet grosse Schwierigkeiten, was wohl auf den schon mehrfach beobachteten Einfluss der in Orthostellung zur Diazoimidgruppe befindlichen Methylgruppe auf die Reactionsfähigkeit der Diazoimidgruppe

[1] Ann. f. Chem. u. Ph. 190, 92.

zurückzuführen ist[2]. Die Zersetzung kann in ganz kleinen Portionen mit grosser Mühe ausgeführt werden, doch ist die Ausführung derselben in grössern Portionen fast unmöglich. Da die Ausbeute an dem Zersetzungsproducte eine sehr schlechte ist, muss man grössere Quantitäten des Oeles in Reaction bringen und dabei ist es so gut wie unmöglich, dieselbe zu reguliren. Es wurde Schwefelsäure verschiedener Concentration angewandt. Am besten passend ist ein Gemisch von 2 Volumina engl. Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt das Orthotolyldiazimid mit dem Schwefelsäuregemisch fast nicht, und sobald man das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade ganz kurze Zeit erwärmt, färbt sich die ganze Lösung intensiv grünlichblau, braust auf, die Reactionsflüssigkeit erwärmt sich von selbst sehr stark, die grünlichblaue Farbe geht in eine dunkelbraune über und es entsteht eine Masse harziger Producte. Mit grosser Mühe, sowie nach mehrmaligem Wiederholen der Zersetzung ist es mir gelungen, ein kleines Quantum des Zersetzungsproductes in Krystallform zu erhalten. Nachdem die Stickstoffentwickelung zu Ende ist, wird die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, mit Natriumbicarbonat bis zur schwach sauren Reaction versetzt und vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Natriumbicarbonat neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, wobei ein krystallinischer, in Aether unlöslicher Niederschlag des salzsauren Salzes ausfällt. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag in Wasser gelöst und die mit Natriumbicarbonat ausgefällte freie Base mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Letztere hat in reinem Zustande den Schmelzpunkt 174—175°. Die etwas

[2] Vgl. A. Weinberg, Ber. d. D. Chem. Ges. 25, 1610; 26, 307.

gebräunten Krystalle der freien Base lösen sich in Natronlauge unter Braunfärbung der Flüssigkeit auf. Die Lösung des salzsauren Salzes derselben wird durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt.

Die Zersetzungsreaction des Orthodiazotolylimids durch Schwefelsäure kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_6 H_4 . N_3 . CH_3 + H_2 O = C_6 H_3 OH . NH_2 . CH_3 + N_2.$$

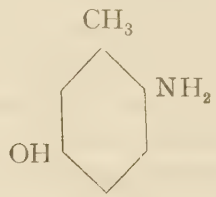
Als Endproduct dieser Reaction wurde also ein Körper erhalten, der eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthält, was aus dem Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien, sowie auch aus seiner Fähigkeit diazotirt werden zu können, hervorgeht. Es bleibt nur übrig die Constitution des erhaltenen Amidokresols zu bestimmen.

Constitution des aus Orthotolyldiazimid durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhaltenen Amidokresols.

A priori war es zu erwarten, dass bei der Zersetzung von Orthotolyldiazimid

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} N_3\,(1) \\ CH_3\,(2) \end{matrix}$$

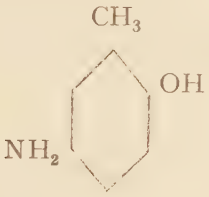
ein Amidokresol von der Constitution



entstehen wird. Nun haben auch Nölting und Cohn[1]

[1] Ber. d D. Chem. Ges. 17, 367.

auf anderem Wege ein Amidokresol von derselben Constitutionsformel erhalten. Das von mir erhaltene Amidokresol stimmt mit dem von Nölting und Cohn dargestellten in seinem Verhalten überein, was aber dessen Schmelzpunkt anbelangt, so geben die genannten Forscher den Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten Amidokresols bei 151° an, während mein Amidokresol bei 174—175° schmilzt, einer Temperatur, welche sich vielmehr derjenigen nähert, die Nölting[1] für das auch von ihm dargestellte Amidokresol von der Constitution

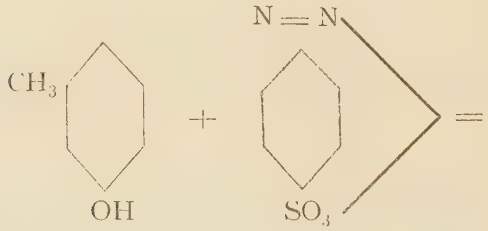


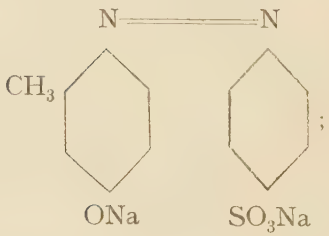
angibt. In Folge dessen hätte ich annehmen können, dass vielleicht eine Wanderung der Amidogruppe stattfand und ich nicht die Ortho- sondern die Metaamidoverbindung erhalten habe. Dieser Umstand, wie auch die von W. Staedel und A. Kolb[2] veröffentlichte Arbeit über „Nitrometakresole", nach welcher das Orthoamidometakresol den Schmelzpunkt 174° hat, veranlasste mich die Constitution der von mir erhaltenen Verbindung auf folgende Weise festzustellen.

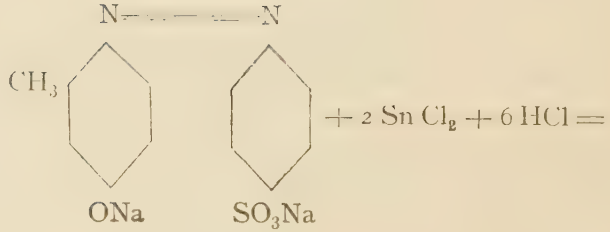
Metakresol wurde mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Beim Ansäuren in der Wärme entstand ein rother, in Wasser löslicher Farbstoff, der mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt wurde. Nach dem Absaugen wurde der gefällte Farbstoff in eine

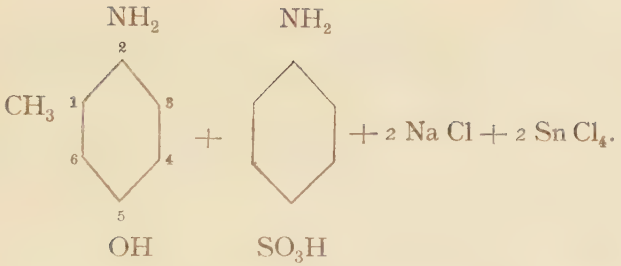
[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 17, 371.
[2] Ann. d. Chem. u. Ph. 259, 217.

stark concentrirte, salzsaure Zinnchlorürlösung hineingebracht. Die Reduction geht sehr schnell vor sich; die Entfärbung tritt beim Erwärmen fast sofort ein und es scheidet sich das Amidokresol in Form seines Zinndoppelsalzes aus. Dieser Niederschlag wird nach dem Absaugen in ganz wenig heissem Wasser gelöst, in die Lösung unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich schöne Krystallschuppen des zinnfreien, salzsauren Salzes ausscheiden. Die dabei verlaufenden Processe können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden.

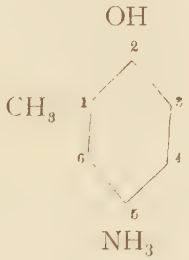








Zum Vergleich stellte ich auf gleiche Weise durch Reduction des schön krystallisirenden Combinationsproductes aus Diazobenzolsulfosäure und o-Kresol das entsprechende Amidokresol von der Constitution



dar.

Beide auf solche Weise erhaltenen Amidokresole werden in Form ihrer salzsauren Salze durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die beiden freien Basen, durch Natriumbicarbonat ausgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolzen fast bei derselben Temperatur: das

$C_6 H_3 NH_2 . CH_3 . OH$ $(CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 5)$

bei 173—174° (nach Nölting und Cohn — 151°, nach W. Staedel und A. Kolb — 175°), das Paramidoorthokresol von der Constitution

$C_6 H_3 CH_3 . OH . NH_2$ $(CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5)$

schmolz bei 173° (Nölting und Cohn — 172°).

Da die Schmelzpunkte der beiden Amidokresole bei einander sehr nahe liegen, so konnte die Bestimmung derselben die Identität einer derselben mit dem von mir aus Orthodiazotolylimid erhaltenen Amidokresol nicht feststellen. Zur näheren Charakterisirung stellte ich die Dibenzoylverbindungen der beiden Amidokresole dar, indem ich auf folgende Weise verfuhr.

Die beiden durch Reduction der entsprechenden Azofarbstoffe dargestellten Amidokresole wurden einzeln in überschüssiger Natronlauge gelöst, mit kleinen Stückchen Eis versetzt und unter Zusatz von einigen Tropfen Benzoylchlorid kräftig so lange geschüttelt, bis der Benzoylgeruch beinahe verschwunden war. Es bildeten sich dabei feste Dibenzoylverbindungen, welche abgesaugt, mit Wasser, Alkohol, Aether nachgewaschen wurden und aus Eisessig einige Male umkrystallisirt.

Die Dibenzoylverbindung des Orthokresolderivates, krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, die des Metakresols krystallisirt aus demselben Lösungsmittel in zu Warzen vereinigten, winzig kleinen, weissen Prismen, die bei 161° schmelzen. Diese letztere Dibenzoylverbindung erwies sich als ganz identisch mit derjenigen, welche ich in genau derselben Weise, wie die eben beschriebenen, aus meinem Amidokresol (Zersetzungsproduct von Orthotolyldiazimid mit Schwefelsäure) erhalten habe. Die Analyse für die Formel der Dibenzoylverbindung

$$C_6 H_3 CH_3 . O . CO C_6 H_5 . NH . CO C_6 H_5$$

berechnet, ergab folgendes Resultat:

Theoretisch:	Gefunden:
C = 76,10%	C = 75,40%
H = 5,10%	H = 5,25%.

Somit ist bewiesen, dass bei der Zersetzung von Orthotolyldiazimid mit Schwefelsäure das Orthoamidokresol (Schmp. 174—175°) entsteht, wobei die Hydroxylgruppe in die Parastellung zur Amidogruppe, welche ihre ursprüngliche Stellung beibehält, eintritt.

Zersetzung des Orthonitroparatolyldiazimids

$C_6 H_3 CH_3 . NO_2 . N_3$ ($CH_3 : NO_2 : N_3 = 1 : 2 : 4$).

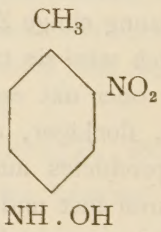
Die nach Nölting's Angaben aus dem bei 77° schmelzendem Orthonitroparatoluidin dargestelltes Orthonitroparatolyldiazimid vom Schmelzpunkt 69—70° wurde, wie die vorherigen Diazimide durch Schwefelsäure gespalten. Die Zersetzung findet in der Kälte nicht statt, aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht sie unter Gasentwickelung vor sich. Nachdem die letztere aufgehört hat, stellt die Reactionsflüssigkeit eine klare (je nach der Menge der zersetzten Substanz) von hellgelb bis zu dunkelbraun gefärbte Lösung dar, aus welcher sogar nach längerem Stehen in einer Kältemischung nichts Krystallinisches ausfällt. Alle Eigenschaften der in Lösung befindlichen Substanz erwiesen sich von denen der vorher dargestellten entsprechenden Körper abweichend. Die concentrirte schwefelsaure Lösung hält sich, ohne sich zu trüben längere Zeit; nach dem Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung einige Zeit klar, später oppalisirt sie und schliesslich wird sie trüb. Versetzt man die Lösung mit Alkalien oder mit essigsaurem Natrium, so fällt ein hellbrauner, flockiger, amorpher Niederschlag eines Condensationsproductes aus, das sich weder in Alkalien noch in Säuren löst und auch von Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird. Die von der sauren Lösung abfiltrirte, flockige, braune Masse löst sich in heissem Wasser und Alkohol

ziemlich schwer, beim Erkalten scheidet sich aber nichts aus, die Lösung wird nur trüb. In Aether ist sie so gut wie unlöslich, in Alkalien ebenso. Ein Diazotirungsversuch ergab keine Resultate, da beim Combiniren mit Naphtolsulfosäuren keine Farbstoffbildung zu beobachten war. Auf diese Weise konnte kein identificirbarer Körper isolirt werden, es mussten daher andere Wege eingeschlagen werden, um aus der stark schwefelsauren Lösung eine charakterisirbare Verbindung zu erhalten. Zuerst wurde festgestellt, wie viel Atome Stickstoff die Substanz bei der Zersetzung durch Schwefelsäure verliert. Dazu habe ich die Methode, welche Curtius zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs in den fetten Diazoverbindungen brauchte, benutzt. Zwei Analysen ergaben folgende Resultate:

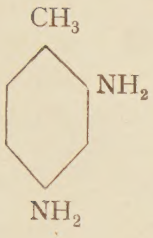
Berechnet für 2 Atome Stickstoff.

Theoretisch:	Gefunden:	
	I.	II.
$N_2 = 15{,}7\,\%$	$N_2 = 15{,}31\,\%$;	$N_2 = 16{,}3\,\%$.

Es hat sich also herausgestellt, dass in dem Zersetzungsproducte ausser der NO_2-Gruppe noch ein Stickstoffatom vorhanden ist. Dann wurde ein Versuch gemacht, die schwefelsaure Lösung mit Zinkstaub zu reduciren, damit, im Falle in der Lösung das



vorhanden ist, es bei der Reduction in Metatoluylendiamin



übergehe. Nach kurzer Behandlung mit Zinkstaub und nach dem Abfiltriren der Reductionsflüssigkeit wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein fester, schwach gebräunter, krystallinischer Körper, der dem Schmelzpunkt (98 °), sowie allen Eigenschaften nach als Metatoluylendiamin identificirt wurde. Demnach ist es nicht unwahrscheinlich, dass in der stark schwefelsauren Lösung Orthonitroparatolylhydroxylamin sich befindet, welches aber als solches nicht isolirt werden konnte.